

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298846

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 51/00
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-100897

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : NISHIDA NOBUMICHI
MIYAZAKI SHINYA
TAKAHASHI MASATOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery controlling deterioration during storage under a charged condition by using cobalt compound oxide, containing lithium as positive electrode active material for improvement of a cycle characteristic under a high-temperature condition.

SOLUTION: Hexagonal crystal system cobalt compound oxide containing lithium, having crystal size in (110) vector orientation larger than 1,000 Å; and having halogen compound added during baking of synthesizing, is used as positive electrode active material in this invented nonaqueous electrolyte secondary battery. A pH value of filtrate, having the cobalt compound oxide including lithium having crystal size in (110) vector orientation larger than 1,000 Å; and having halogen compound added during baking of synthesizing dispersed in water is 9.6 to 10.1. A high-temperature cycle characteristics is improved, by using the material mentioned above as positive electrode active material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298846

(P2002-298846A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	C 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
			D
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号	特願2001-100897(P2001-100897)	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成13年3月30日(2001. 3. 30)	(72) 発明者	西田 伸道 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	宮崎 晋也 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	100103735 弁理士 鈴木 隆盛 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質に用いて、高温時のサイクル特性を向上させ、充電保存時の劣化を抑制した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池は、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上であり、かつ合成時の焼成によりハロゲン化合物が添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として用いている。合成時の焼成によりハロゲン化合物が添加された(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上であるリチウム含有コバルト複合酸化物を水中に分散させた濾液のpH値を測定すると、9.6~10.1であり、このものを正極活物質として用いると、高温サイクル特性が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は (110) ベクトル方向の結晶子サイズが 1000 Å 以上で、かつ合成時の焼成によりハロゲンが添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記ハロゲンの含有量は前記正極活物質の質量に対して 0.001 質量% 以上で 5.0 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記ハロゲンが添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物はハロゲンが添加されたコバルト酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記ハロゲンが添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は、ハロゲンが添加され、コバルトの一部が V, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ti から選択される少なくとも一種の異種元素で置換され、かつ該異種元素のコバルトに対するモル比が 0.0001 以上で 0.005 以下になるように置換されたコバルト酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記ハロゲンはフッ素であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、

リチウム化合物からなる第 1 成分と、コバルト化合物からなる第 2 成分と、ハロゲン化合物からなる第 3 成分とを混合して 3 成分混合物とする混合工程と、前記 3 成分混合物を (110) ベクトル方向の結晶子サイズが 1000 Å 以上となるように焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 7】 リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、

リチウム化合物からなる第 1 成分と、コバルトの一部が V, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ti から選択される少なくとも一種の異種元素で置換されたコバルト複合酸化物からなる第 2 成分と、ハロゲン化合物からなる第 3 成分とを混合して 3 成分混合物とする混合工程と、前記 3 成分混合物を (110) ベクトル方向の結晶子サイズが 1000 Å 以上となるように焼成する焼成工程と

を備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 8】 リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、

リチウム化合物からなる第 1 成分と、コバルト化合物からなる第 2 成分と、V, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ti から選択される少なくとも一種の元素を含有する化合物からなる第 3 成分と、ハロゲン化合物からなる第 4 成分とを混合して 4 成分混合物とする混合工程と、前記 4 成分混合物を (110) ベクトル方向の結晶子サイズが 1000 Å 以上となるように焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 9】 前記正極活物質の質量に対してハロゲン成分の含有量が 0.001 質量% 以上で 5.0 質量% 以下となるように前記ハロゲン化合物を添加したことを特徴とする請求項 6 から請求項 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項 10】 前記ハロゲン化合物はフッ化リチウムであることを特徴とする請求項 6 から請求項 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。

【0003】 ところで、上述した非水電解質二次電池の正極活物質に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物のうち、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) にあっては、高容量であるという特徴を有する反面、安全性に劣りかつ過電圧が大きいという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。また、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) にあっては、資源が豊富で安価であるという特徴を有する反面、低エネルギー密度で高温でマンガン自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。このため、現在においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてコバ

ルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いることが主流となっている。

【0004】しかしながら、コバルト酸リチウムにおいても、充放電により劣化することが知られており、この劣化の程度はコバルト酸リチウムの結晶性に相関があって、コバルト酸リチウムの結晶性が低い場合に顕著に現れる。さらに、コバルト酸リチウムの結晶性が低いと、充電時にリチウムがコバルト酸リチウムから抜けて不安定な状態になり、コバルト酸リチウムから酸素の脱離が起こりやすくなる。このため、結晶性の低いコバルト酸リチウムは熱安定性の面で充分ではなく、安全性に劣るという問題があった。

【0005】そこで、コバルト酸リチウムの原料である酸化コバルトの物性、あるいは焼成温度などの合成条件を適正化することで、コバルト酸リチウムの結晶子サイズを大きくして結晶性を高めて熱安定性を向上させることが考えられた。さらに、結晶子サイズの増加に伴う放電電圧の低下を改善するために、コバルトの一部をV, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ti等の異種元素で置換することが提案されるようになった。このコバルトの一部を異種元素で置換し、かつ結晶子サイズを大きくしたコバルト酸リチウムにおいては、充電時に酸素が脱離しにくくなるとともに、異種元素を添加することでイオン伝導性が向上して放電電圧が上昇する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、結晶子サイズを大きくしたコバルト酸リチウムを活物質として用いたり、この活物質のコバルトの一部をV, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ti等の異種元素で置換したコバルト酸リチウムを活物質として用いると、高温雰囲気下(およそ60℃～100℃)において電池内でのガスの発生量が増加し、サイクル特性が低下するとともに、充電状態での電池保存により電池特性劣化が増大するという問題が生じた。そこで、高温特性が劣る正極活物質の物性を未使用の正極活物質を用いて詳細に検討した結果、この正極活物質を水中に分散させて採取した濾液のpH値が、高温時にサイクル特性が低下した正極活物質においては高くなること、即ち、正極活物質の濾液のpH値と高温特性とが相関していることが判明した。

【0007】このような実験結果から本発明者等は、逆に、正極活物質の濾液のpH値が上昇しないようにすれば、ガスの発生が抑制されて高温時のサイクル特性が向上するとともに、充電保存時の劣化が抑制されるという知見を得た。そこで、本発明はこのような知見に基づいてなされたものであって、濾液のpH値が上昇しないような正極活物質を得て、電池内でのガスの発生を抑制して、高温時のサイクル特性が向上するとともに、充電保存時の劣化を抑制した非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上であり、かつ合成時の焼成によりハロゲン化合物が添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として用いるようにしている。ここで、合成時の焼成によりハロゲン化合物が添加された(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上であるリチウム含有コバルト複合酸化物を水中に分散させた濾液のpH値を測定すると、9.6～10.1であり、ハロゲン無添加のものではpH値が10以上であって、ハロゲン化合物を添加することにより濾液のpH値が低減することが分かった。そして、このものを正極活物質として用いると、高温サイクル特性が向上することが分かった。

【0009】なお、高温サイクル特性が向上した効果の詳細は不明であるが、充放電サイクルを繰り返した後の電池を調査したところ、電池内でガスの発生量が低減していることが確認できた。これは、合成時の焼成によりリチウム含有コバルト複合酸化物に添加されたハロゲンは主に正極活物質の表面、即ち、リチウム含有コバルト複合酸化物の粒子表面に存在しており、このハロゲンの存在によりリチウムの溶出が抑えられて、水中分散液の濾液のpH値が低下したためと考えられる。そして、リチウム含有コバルト複合酸化物の粒子表面が合成時のハロゲン添加により安定化して、電解液の分解生成ガスが減少したことにより、高温サイクル特性が向上したと考えられる。

【0010】この場合、ハロゲンの含有量が正極活物質の質量に対して0.001質量%未満であると、この正極活物質を水中分散させた濾液のpH値が上昇して、高温サイクル特性が低下し、またハロゲンの含有量が正極活物質の質量に対して5.0質量%を超えると、リチウム含有コバルト複合酸化物自体の添加量が減少して容量低下が生じるため、正極活物質の質量に対するハロゲンの含有量は0.001質量%以上で5.0質量%以下にするのが望ましい。そして、合成時の焼成によりハロゲン化合物が添加された六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は、ハロゲン化合物が添加されたコバルト酸リチウムが望ましい。

【0011】また、コバルトの一部をV, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Ti等の異種元素で置換したリチウム含有コバルト複合酸化物は、これを水中分散させた濾液のpH値が上昇することが判明したが、このものは異種元素が添加されていることで、イオン伝導性が向上して優れた放電特性を備えている。したがって、コバルトの一部がV, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Tiから選択される少なくとも一種の異種元素で置換され、かつ該異種元素のコバルトに対するモル比が0.0001以上で0.005以下になるように置換されたコバルト酸

リチウムの合成時にハロゲンを含む正極活物質として用いると、良好な放電特性を損なうことなく高温サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。なお、リチウム含有コバルト複合酸化物の合成時に含有されるハロゲンとしてはフッ素が望ましい。

【0012】そして、上記のような正極活物質を得るためには、リチウム化合物からなる第1成分と、コバルト化合物からなる第2成分と、ハロゲン化合物からなる第3成分とを混合して3成分混合物とする混合工程と、この3成分混合物を(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上となるように焼成する焼成工程とを備えるようにすればよい。あるいは、リチウム化合物と、V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al、Tiから選択される少なくとも一種の元素で置換されたコバルト化合物と、ハロゲン化合物とを混合して3成分混合物とする混合工程と、この3成分混合物を(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上となるように焼成する焼成工程を備えるようにすればよい。この場合、上記の3成分混合物に代えて、リチウム化合物と、コバルト化合物と、V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al、Tiから選択される少なくとも一種の元素を含有する酸化物等の化合物と、ハロゲン化合物からなる4成分混合物を用いるようにしてもよい。

【0013】なお、本発明においては、熱的安定性に優れて高い安全性を示すとともに、高温時のサイクル特性が向上し、充電保存時の劣化を抑制した非水電解質二次電池を提供するために、特定の正極活物質を用いた点にその特徴が有る。したがって、負極材料、セパレータ材料、非水電解質材料、結着剤材料などについては、従来より公知の材料を用いることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】について、本発明の実施の形態を以下に説明する。

1. 正極活物質の作製

(1) 実施例1

まず、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li_2CO_3)を用意し、コバルト源の出発原料として比表面積が $8.3\text{ m}^2/\text{g}$ の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を用意した後、これらをリチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量し、さらに、ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空气中で焼成(この場合、得られた焼成体の(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上になるように焼成温度(例えば980℃)および焼成時間(例えば24時間)を調整した)して、フッ素含有のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)の焼成体を合成した。

【0015】この後、合成した焼成体を平均粒径が10μmになるまで粉碎して、実施例1の正極活物質a1とした。ここで、得られた正極活物質a1をイオンクロマ

トグラフ法により分析すると、フッ素の含有量は正極活物質の質量に対して0.05質量%であった。また、得られたフッ素含有の正極活物質a1をXRD(X-Ray Diffraction)により測定すると、六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)であり、シェラーの式を用いて結晶子サイズを求めると、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは1045Åであった。

【0016】(2) 実施例2

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して0.0007質量%となるように添加したこと以外は上述した実施例1と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例2の正極活物質b1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質b1は六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは1030Åであった。

【0017】(3) 実施例3

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して0.001質量%となるように添加したこと以外は上述した実施例1と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例3の正極活物質c1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質c1は六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは1050Åであった。

【0018】(4) 実施例4

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して5.0質量%となるように添加したこと以外は上述した実施例1と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例4の正極活物質d1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質d1は六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは1048Åであった。

【0019】(5) 実施例5

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して7.0質量%となるように添加したこと以外は上述した実施例1と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例5の正極活物質e1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質e1は六方晶系のコバルト酸リチウム(LiCoO_2)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは1053Åであった。

【0020】(6) 実施例6

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して0.01質量%となるように添加したこと以外は上述した実施例1と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例6の正極活物質f1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質f1は六方晶系のコバルト酸リ

7

チウム (LiCoO_2) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは 1045 \AA であった。

【0021】 (7) 実施例 7

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して 0.3 質量% となるように添加したこと以外は上述した実施例 1 と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例 7 の正極活物質 g1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 g1 は六方晶系のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは 1050 \AA であった。

【0022】 (8) 実施例 8

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用い、フッ素の含有量が正極活物質の質量に対して 0.5 質量% となるように添加したこと以外は上述した実施例 1 と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、実施例 8 の正極活物質 h1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 h1 は六方晶系のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは 1052 \AA であった。

【0023】 (9) 比較例 1

ハロゲン化合物を用いないこと以外は上述した実施例 1 と同様に正極活物質を作製して、比較例 1 の正極活物質 s1 とした。なお、得られた正極活物質 s1 は六方晶系のコバルト酸リチウム (LiCoO_2) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは 1042 \AA であった。

【0024】 (10) 比較例 2

コバルト源の出発原料として比表面積が $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の四酸化三コバルト (Co_3O_4) を用いたこと以外は上述した実施例 1 と同様にフッ素含有の正極活物質を作製して、比較例 2 の正極活物質 t1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 t1 は六方晶系のコバルト酸

8

リチウム (LiCoO_2) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは 700 \AA であった。

【0025】 (11) 参考例 1

まず、リチウム源の出発原料としての炭酸リチウム (Li_2CO_3) と、コバルト源の出発原料としての比表面積が $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$ の四酸化三コバルト (Co_3O_4) とを用意し、炭酸リチウム (Li_2CO_3) のリチウム (Li) 成分と、四酸化三コバルト (Co_3O_4) のコバルト (Co) 成分とのモル比 (Li/Co) が 1 になるように秤量して混合した。この混合物を上述した実施例 1 と同様に焼成して LiCoO_2 の焼成体を合成した。合成した焼成体を平均粒径が $10 \mu\text{m}$ になるまで粉碎して、参考例 1 の正極活物質 u1 とした。なお、得られた正極活物質 u1 は六方晶系のコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズが 690 \AA であった。

【0026】 2. 正極活物質の pH 値の測定

ついで、上述のように作製された各正極活物質 a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1, s1, t1, u1 をそれぞれ 2 g ずつ用意し、これらの各正極活物質をそれぞれ 150 ml のイオン交換水が充填された 200 ml の各ビーカー内に加えた。この後、ビーカー中に攪拌子を入れ、パラフィルムでビーカーをシールした後、30 分間攪拌した。ついで、攪拌した各溶液をメンブレンフィルター (PTFE 製で孔径が $0.1 \mu\text{m}$ のもの) にて吸引濾過した後、濾液を ISFET (Ion-Selective Fieldeffect Transistor: ゲート電極が電解液中のある種のイオンに対して感受性を持つ電界効果トランジスタ) 電極を備えた pH メータにて測定した結果、下記の表 1 に示すような結果が得られた。

【0027】

【表 1】

活物質 種類	活物質の組成 (一般式)	ハロゲン 添加時期	ハロゲン 種類 (wt%)	結晶子サ イズ (Å)	pH値
a1	LiCoO_2	合成時	F (0.05)	1045	9.8
b1	LiCoO_2	合成時	F (0.0007)	1030	10.1
c1	LiCoO_2	合成時	F (0.001)	1050	9.8
d1	LiCoO_2	合成時	F (5.0)	1048	9.6
e1	LiCoO_2	合成時	F (7.0)	1053	9.6
f1	LiCoO_2	合成時	F (0.01)	1045	9.8
g1	LiCoO_2	合成時	F (0.3)	1050	9.6
h1	LiCoO_2	合成時	F (0.5)	1052	9.6
s1	LiCoO_2	なし		1042	10.6
t1	LiCoO_2	合成時	F (0.05)	700	9.6
u1	LiCoO_2	なし		690	9.6

【0028】上記表1の結果から次のようなことが分かる。即ち、結晶子サイズが690Åの参考例1の正極活物質u1と、結晶子サイズが1042Åの比較例1の正極活物質s1とを比較すると、参考例1の正極活物質の方がpH値が低下していることが分かる。このことは、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) の結晶子サイズが大きくなるとpH値が上昇することを意味している。また、結晶子サイズが1000Å以上である各実施例の正極活物質a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1と、比較例1の正極活物質s1とを比較すると、各実施例の正極活物質a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1の方がpH値が低下していることが分かる。このことはコバルト酸リチウム (LiCoO_2) の焼成時にフッ素を添加するとpH値が低減することを意味している。

【0029】3. 正極の作製

ついで、上述のように作製された各正極活物質a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1, s1, t1, u1を用いて、これらの各正極活物質が85質量部で、導電剤としての炭素粉末が10質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が5質量部となるように混合して、正極合剤を作製した。ついで、得られた正極合剤をN-メチルピロリドン (NMP) と混合して正極スラリーとした後、この正極スラリーを厚みが20μmの正極集電体 (アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔) の両面にドクターブレード法により塗布して、正極集電体の両面に活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚

み (例えば170μm) になるまで圧延し、所定寸法 (例えば幅が55mmで、長さが500mm) に切断して、正極a, b, c, d, e, f, g, h, s, t, uをそれぞれ作製した。

【0030】なお、正極活物質a1を用いたものを正極aとし、正極活物質b1を用いたものを正極bとし、正極活物質c1を用いたものを正極cとし、正極活物質d1を用いたものを正極dとし、正極活物質e1を用いたものを正極eとし、正極活物質f1を用いたものを正極fとし、正極活物質g1を用いたものを正極gとし、正極活物質h1を用いたものを正極hとし、正極活物質s1を用いたものを正極sとし、正極活物質t1を用いたものを正極tとし、正極活物質u1を用いたものを正極uとした。

【0031】4. 負極の作製

天然黒鉛粉末が95質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が5質量部となるように混合した後、これをN-メチルピロリドン (NMP) と混合して負極スラリーとした。この後、得られた負極スラリーを厚みが18μmの負極集電体 (銅箔) の両面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の両面に活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み (例えば155μm) になるまで圧延し、所定寸法 (例えば幅が57mmで、長さが550mm) に切断して、負極を作製した。

【0032】5. 非水電解質二次電池の作製

ついで、上述のように作製した各正極a, b, c, d, e, f, g, h, s, t, uと、上述のようにして作製

した負極とをそれぞれ用い、これらの間にポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介在させて積層した後、これらを渦巻状にそれぞれ巻回して渦巻状電極群とした。これらをそれぞれ円筒状の金属製外装缶に挿入した後、各集電体から延出する集電タブを各端子に溶接し、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）との等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル／リットル溶解した非水電解液を注入した。

【0033】この後、外装缶の開口部に正極蓋を取り付けて封口して、定格容量が1500mAhの非水電解質二次電池をそれぞれ作製した。なお、正極aを用いたものを電池Aとし、正極bを用いたものを電池Bとし、正極cを用いたものを電池Cとし、正極dを用いたものを電池Dとし、正極eを用いたものを電池Eとし、正極fを用いたものを電池Fとし、正極gを用いたものを電池Gとし、正極hを用いたものを電池Hとした。また、正極sを用いたものを電池Sとし、正極tを用いたものを電池Tとし、正極uを用いたものを電池Uとした。

【0034】6. 高温サイクル特性の測定

10 ついで、これらの各電池A～HおよびS～Uを用いて、60℃で、1500mA（1It：Itは定格容量（mA）／1h（時間）で表される数値）の充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1500mA（1It）の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させるという充放電を1回だけ行って、放電時間から1サイクル後の放電容量（初期容量）を求めると、下記の表2に示すような結果となった。また、このような充放電サイク

ルを300サイクル繰返し、300サイクル後の放電容量求めた。ついで、1サイクル後の放電容量に対する300サイクル後の放電容量を容量維持率（容量維持率（%）＝（300サイクル後の放電容量／1サイクル後の放電容量）×100）として求める、下記の表2に示すような結果となった。さらに、1サイクル目の平均放電電圧を求めると、下記の表2に示すような結果となった。

【0035】7. 充電正極の熱分析

10 ついで、これらの各電池A～HおよびS～Uを、25℃で、1500mA（1It）の充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、これらの各電池をドライボックス中で分解して正極を取り出し、ジメチルカーボネートで洗浄し、真空乾燥して試験片を得た。これらの試験片を熱質量分析（TG：thermogravimetry）装置に入れて、昇温速度が5℃／minで室温（約25℃）から300℃まで昇温させて、昇温前の各試験片の質量と昇温後の各試験片の質量を測定し、この測定結果から質量減少率（TG質量減少率（%））を求めると、下記の表2に示すような結果となった。なお、この質量の減少は正極活物質中の酸素が温度上昇に伴って正極活物質から脱離したことにより生じた現象であって、酸素脱離量（質量減少量）が多い場合は熱的安定性が低く、電池の活物質として用いた場合に充電状態での加熱試験等での安全性が低下する。

【0036】

【表2】

13

14

電池 種類	正極活物質の特性値			平均放 電電圧 (V)	初期容量 (mAh)	高温容 量維持 率 (%)	T G 質量減 少 (%)
	結晶子サ イズ(Å)	ハロゲン種類 (含有量wt%)	pH値				
A	1045	F (0.05)	9.8	3.53	1648	83	8.9
B	1030	F (0.0007)	10.1	3.53	1648	80	8.8
C	1050	F (0.001)	9.8	3.52	1648	82	8.7
D	1048	F (5.0)	9.6	3.52	1650	82	8.7
E	1053	F (7.0)	9.6	3.51	1574	80	8.7
F	1045	F (0.01)	9.8	3.54	1650	83	8.8
G	1050	F (0.3)	9.6	3.53	1650	83	8.8
H	1052	F (0.5)	9.6	3.51	1649	82	8.8
S	1042	なし	10.6	3.52	1650	63	8.8
T	700	F (0.05)	9.6	3.58	1643	76	13.8
U	690	なし	9.6	3.58	1652	75	13.9

【0037】上記表2の結果から明らかなように、フッ化リチウムが無添加の正極活物質を用いた電池Sの300サイクル後の高温容量維持率は63%までに低下したのに対して、フッ化リチウムが添加された正極活物質を用いた電池A、B、C、D、E、F、G、Hの高温容量維持率は80%を超える優れた高温サイクル特性を示していることが分かる。ここで、サイクル特性試験後の各電池を調査した結果、電池Sの電池内には多量のガスが

30

発生していることが分かった。
【0038】また、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが700Å程度の正極活物質を用いた電池Tと電池Uとを比較すると、フッ化リチウムの添加の有無に関わらず、300サイクル後の高温維持率は76%あるいは75%と低かったが、電池Tおよび電池Uのガス発生量は少量であることが分かった。さらに、フッ素の含有量を0.05質量%と等しく、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが700Åの正極活物質を用いた電池Tと、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1045Åの正極活物質を用いた電池Aとを比較すると、電池Aの方が高温容量維持率が向上していることが分かる。

40

【0039】さらに、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上の正極活物質を用いた電池A、B、C、D、E、F、G、H、Sは、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが700Å程度の正極活物質を用いた電池Tおよび電池UよりもTG質量減少が少ないことが分かる。以上のことを勘案すると、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上で、かつフッ化リチウムが添加された正極活物質を用いると、高温容量

50

維持率に優れ、かつTG質量減少が少なく、熱安定性に優れた電池が得られるので好ましいといえる。

【0040】そこで、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上で、かつフッ化リチウムが添加された正極活物質を用いた電池でフッ素の含有量について検討した。ここで、電池Bのようにフッ素の含有量が0.0007質量%となるようにフッ化リチウムを添加した正極活物質を用いると、高温容量維持率が低下することが分かる。これは、フッ素の含有量が減少すると、pH値の低下の度合いが低下して高温サイクル特性の劣化が増大したためである。一方、電池Eのようにフッ素の含有量が7.0質量%となるようにフッ化リチウムを添加した正極活物質を用いると、初期容量および高温容量維持率が低下することが分かる。これは、フッ素の含有量が増大すると、充放電に使われるコバルト酸リチウムが相対的に減少したためと考えられる。

【0041】これらに対して、電池A、C、D、F、G、Hのように、フッ素の含有量が0.001~5.0質量%となるように、合成時の焼成によりフッ化リチウムを添加した正極活物質を用いると、これらよりも初期容量および高温容量維持率が向上することが分かる。以上のことから、コバルト酸リチウムにフッ素の含有量が0.001~5.0質量%となるようにフッ化リチウムを添加して、かつ(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上になるように焼成するのが好ましいといえる。さらに、フッ素含有量が0.01~0.3質量%となるようにフッ化リチウムを添加し、かつ(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000

Å以上になるように焼成すると、平均放電電圧および高温サイクル容量維持率がより高くなり、さらに好ましいことが分かる。

【0042】8. 異種元素で置換したコバルト酸リチウムの検討

ついで、コバルト酸リチウムに異種元素を添加して、コバルトの一部を異種元素で置換した場合の高温サイクル特性について検討した。

(1) 実施例9

まず、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用意し、コバルト源の出発原料として異種元素としてのチタン (Ti) で置換 (チタンの含有量がコバルトとチタンのモル比で0.999:0.001になるようにした) した四酸化三コバルト ($\text{Co}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_4$) を用意し、さらに、ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用意した。なお、チタン (Ti) で置換した四酸化三コバルト ($\text{Co}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_4$) は、酸溶液に溶解したコバルトとチタンとを複合水酸化物として沈殿させ、300℃で仮焼することで得た。この後、炭酸リチウム (Li_2CO_3) のリチウム (Li) 成分と、コバルトの一部をチタン (Ti) で置換した四酸化三コバルト ($\text{Co}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_4$) のコバルト成分とチタン成分の和 ($\text{Co} + \text{Ti}$) とのモル比 ($\text{Li} / \text{Co} + \text{Ti}$) が1になるように秤量して混合し、さらに、これらにフッ素の含有量が正極活物質の質量に対して0.05質量%となるようにフッ化リチウム (LiF) を加えて混合した。

【0043】ついで、得られた混合物を上述した実施例1と同様に焼成 (この場合も、得られた焼成体の (110) ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上になるように焼成温度および焼成時間を調整した) し、平均粒径が10μmになるまで粉砕して実施例9の正極活物質 i 1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 i 1 は、六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは1050Åであった。

【0044】(2) 実施例10

ハロゲン源の出発原料として塩化リチウム (LiCl) を用い、塩素の含有量が0.05質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成して塩素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) を合成した。これを平均粒径が10μmになるまで粉砕して実施例7の正極活物質 j 1 とした。なお、得られた塩素含有の正極活物質 j 1 は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは1047Åであった。

【0045】(3) 実施例11

コバルト源の出発材料としてチタンの含有量がコバルトとチタンのモル比で0.995:0.005になるようにしてチタンで置換した四酸化三コバルト ($\text{Co}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_4$) を用い、ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用い、フッ素の含有量が0.05質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$) を合成した。これを平均粒径が10μmになるまで粉砕して実施例8の正極活物質 k 1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 k 1 は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは1032Åであった。

【0046】(4) 実施例12

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用い、フッ素の含有量が0.0007質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) を合成した。これを平均粒径が10μmになるまで粉砕して実施例9の正極活物質 l 1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 l 1 は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは1052Åであった。

【0047】(5) 実施例13

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用い、フッ素の含有量が0.001質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) を合成した。これを平均粒径が10μmになるまで粉砕して実施例10の正極活物質 m 1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 m 1 は六方晶系のフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズは1051Åであった。

【0048】(6) 実施例14

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム (LiF) を用い、フッ素の含有量が5.0質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) を合成

した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して実施例11の正極活物質n1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質n1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは 1040\AA であった。

【0049】(7)実施例15

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が7.0質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)を合成した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して実施例12の正極活物質o1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質o1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは 1042\AA であった。

【0050】(8)実施例16

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が0.01質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)を合成した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して実施例16の正極活物質p1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質p1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは 1048\AA であった。

【0051】(9)実施例17

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が0.3質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してフッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)を合成した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して実施例17の正極活物質q1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質q1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは 1047\AA であった。

【0052】(10)実施例18

ハロゲン源の出発原料としてフッ化リチウム(LiF)を用い、フッ素の含有量が0.5質量%となるようにしたこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成して

フッ素含有でコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)を合成した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して実施例18の正極活物質r1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質r1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズは 1043\AA であった。

【0053】(11)比較例3

10 ハロゲン化合物を用いないこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)を合成した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して比較例3の正極活物質v1とした。なお、得られた正極活物質v1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト複合酸化物($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが 1030\AA であった。

20 【0054】(12)比較例4

コバルト源の出発材料としてチタンの含有量がコバルトとチタンのモル比で0.995:0.005になるようにして、チタンを置換した四酸化三コバルト($\text{Co}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_4$)を用い、ハロゲン化合物を用いないこと以外は上述した実施例9と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例9と同様に焼成してコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$)を合成した。これを平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して比較例4の正極活物質w1とした。なお、得られた正極活物質w1は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト複合酸化物($\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$)であり、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが 1010\AA であった。

【0055】(13)比較例5

リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li_2CO_3)、マンガン源の出発原料として二酸化マンガン(MnO_2)、クロム源として酸化クロム(Cr_2O_3)をそれぞれ用意し、リチウムとマンガンとクロムのモル比で1.04:1.86:0.1となるように秤量して混合し、さらに、これらにフッ素の含有量が0.05質量%となるようにフッ化リチウム(LiF)を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空气中で 800°C で20時間焼成して、 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が $10\mu\text{m}$ になるまで粉砕して、比較例5の正極活物質x1とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質x1はスピネル構造のマンガン複合酸化物であった。

【0056】(14)比較例6

50 ハロゲン化合物を用いないこと以外は上述した実施例9

と同様にして混合物を得た後、この混合物を上述した実施例 9 と同様に焼成して、コバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) の焼成体を合成した。ついで、合成された焼成体にフッ化リチウム (LiF) を 5.0 質量% 添加した後、350℃ で 5 時間熱処理して、 $\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ にフッ素を含有させ、平均粒径が 1.0 μm になるまで粉砕して比較例 6 の正極活物質 y 1 とした。なお、得られたフッ素含有の正極活物質 y 1 は六方晶系のコバルトの一部がチタンで置換されたコバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) であり、(110) ベクトル方向の結晶子サイズが 1040 Å であった。

【0057】 (15) 参考例 2

*

* 合成時にフッ化リチウムを添加していないこと以外は比較例 5 と同様にして、 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$ の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が 1.0 μm になるまで粉砕して、参考例 2 の正極活物質 z 1 とした。なお、得られた正極活物質 z 1 はスピネル構造のマンガン複合酸化物であった。

【0058】 ついで、上述のように作製された各正極活物質 i 1 ~ r 1 および v 1 ~ z 1 を用いて、上述と同様に各正極活物質の pH 値を測定した結果、下記の表 3 に示すような結果が得られた。

【0059】

【表 3】

活物質種類	活物質の組成 (一般式)	ハロゲン添加時期	ハロゲン種類 (wt%)	結晶子サイズ (Å)	pH 値
i 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.05)	1050	9.8
j 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	Cl (0.05)	1047	9.9
k 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.05)	1032	9.9
l 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.0007)	1052	10.3
m 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.001)	1051	9.9
n 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (5.0)	1040	9.8
o 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (7.0)	1042	9.8
p 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.01)	1048	9.8
q 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.3)	1047	9.8
r 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成時	F (0.5)	1043	9.8
v 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	なし		1030	10.7
w 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	なし		1010	10.9
x 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	合成時	F (0.05)	未測定	7.3
y 1	$\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$	合成後	F (0.05)	1040	10.6
z 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{1.86}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_4$	なし		未測定	7.3

【0060】 上記表 3 の結果から次のようなことが分かる。即ち、異種元素の Ti でコバルトの一部を置換した比較例 3、4 の正極活物質 v 1、w 1 は、比較例 1 の正極活物質 s 1 (表 1 参照) よりも pH 値が増加していることが分かる。このことは、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) のコバルトの一部を異種元素で置換すると pH 値が上昇することを意味している。

【0061】 また、異種元素の Ti で置換したコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) を合成した後、フッ素を添加した比較例 6 の正極活物質 y 1 と合成

時にフッ素を含有させた実施例 9 の正極活物質 i 1 とを比較すると、正極活物質 i 1 の方が pH 値が低下していることが分かる。これは、合成後にフッ素を添加するとフッ素の存在状態が変化しているためと考えられる。このことから、コバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) の合成後にフッ素を添加するよりも、コバルトの一部がチタンで置換されたコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.999}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$) の合成時にフッ素を添加した方が pH 値が低減することを意味している。

【0062】なお、異種元素のCrで置換したスピネル型マンガン酸リチウム(Li_{1.04}Mn_{1.86}Cr_{0.1}O₄)にフッ化リチウムを添加した比較例5の正極活物質x1は、フッ素を添加しない参考例2の正極活物質z1のpH値と等しくて、フッ素を添加してもpH値が低下していないことが分かる。したがって、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとではフッ素を含有させる効果が異なるものと思われる

【0063】ついで、これらの各正極活物質を用いて、上述と同様に正極i(正極活物質i1を用いたもの)、正極j(正極活物質j1を用いたもの)、正極k(正極活物質k1を用いたもの)、正極l(正極活物質l1を用いたもの)、正極m(正極活物質m1を用いたもの)、正極n(正極活物質n1を用いたもの)、正極o(正極活物質o1を用いたもの)、正極p(正極活物質p1を用いたもの)、正極q(正極活物質q1を用いたもの)、正極r(正極活物質r1を用いたもの)をそれぞれ作製した。また、正極v(正極活物質v1を用いたもの)、正極w(正極活物質w1を用いたもの)、正極x(正極活物質x1を用いたもの)、正極y(正極活物質y1を用いたもの)および正極z(正極活物質z1を用いたもの)をそれぞれ作製した。

【0064】この後、これらの各正極を用いて、上述と同様に非水電解質二次電池I(正極iを用いたもの)、J(正極jを用いたもの)、K(正極kを用いたもの)、L(正極lを用いたもの)、M(正極mを用いたもの)、N(正極nを用いたもの)、O(正極oを用いたもの)、P(正極pを用いたもの)、Q(正極qを用いたもの)、R(正極rを用いたもの)、V(正極vを用いたもの)、W(正極wを用いたもの)、X(正極xを用いたもの)、Y(正極yを用いたもの)、Z(正極zを用いたもの)をそれぞれ作製した。ついで、これらの電池I~RおよびV~Zを用いて、上述と同様に、1サイクル後の放電容量(初期容量)、300サイクル後の容量維持率、1サイクル目の平均放電電圧およびTG質量減少率を求めると、下記の表4に示すような結果となった。

【0065】

【表4】

電池 種類	正極活物質の特性値			平均放 電電圧 (V)	初期容量 (mAh)	高温容 量維持 率 (%)	T G 質量減 率 (%)
	結晶子サ イズ(A)	ハロゲン種類 (含有量wt%)	pH値				
I	1050	F(0.05)	9.8	3.65	1650	85	8.8
J	1047	Cl(0.05)	9.9	3.65	1641	82	8.8
K	1032	F(0.05)	9.9	3.67	1652	84	8.8
L	1052	F(0.0007)	10.3	3.64	1647	69	8.7
M	1051	F(0.001)	9.9	3.65	1652	84	8.7
N	1041	F(5.0)	9.8	3.63	1642	83	8.8
O	1042	F(7.0)	9.8	3.62	1580	84	8.8
P	1048	F(0.01)	9.8	3.66	1651	85	8.7
Q	1047	F(0.3)	9.8	3.65	1650	85	8.8
R	1043	F(0.5)	9.8	3.63	1646	83	8.7
V	1030	なし	10.7	3.65	1648	58	8.8
W	1010	なし	10.9	3.67	1644	50	8.9
X	未測定	なし	7.3	3.70	1231	55	未測定
Y	1040	F(0.05)合成後	10.6	3.63	1590	60	8.8
Z	未測定	なし	7.3	3.71	1238	53	未測定

【0066】上記表4の結果から明らかなように、異種元素のTiでコバルトの一部を置換し、かつフッ化リチ

ウムが無添加の正極活物質を用いた電池V, W, X, Zの300サイクル後の高温容量維持率は50%台で大幅

に低下したのに対して、コバルトの一部を異種元素のTiで置換し、かつフッ化リチウムあるいは塩化リチウムが添加された正極活物質を用いた電池I, J, K, L, M, N, O, P, Q, Rの高温容量維持率は80%を超える優れた高温サイクル特性を示していることが分かる。

【0067】また、コバルトの一部を異種元素のTiで置換された正極活物質を用いた電池I, J, K, L, M, N, O, P, Q, Rは、異種元素で置換されていない正極活物質を用いた電池A, B, C, D, E, F, G, H(表2参照)よりも平均放電電圧が高いことが分かる。これは、コバルトの一部を異種元素で置換することにより、正極活物質のイオン伝導性が向上したためである。このことから、コバルトの一部を異種元素で置換し、かつフッ化リチウムや塩化リチウムなどのハロゲン化合物を添加することで、平均放電電圧および容量維持率に優れた非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【0068】そこで、コバルトの一部を異種元素で置換した正極活物質に添加されるハロゲン量について検討すると、電池Lのようにフッ素の含有量が0.0007質量%となるようにフッ化リチウムを添加した正極活物質を用いると、高温容量維持率が低下することが分かる。これは、フッ素の含有量が減少すると、pH値の低下の度合いが低下して高温サイクル特性の劣化が増大したためである。一方、電池Oのようにフッ素の含有量が7.0質量%となるようにフッ化リチウムを添加した正極活物質を用いると、初期容量および高温容量維持率が低下することが分かる。これは、フッ素の含有量が増大しすぎると充放電に使われるコバルト酸リチウムが相対的に減少したためと考えられる。

【0069】これらに対して、電池I, J, K, M, N, P, Q, Rのようにフッ素の含有量が0.001~5.0質量%となるようにフッ化リチウムあるいは塩化リチウムを添加した正極活物質を用いると、電池Lや電池Oよりも初期容量および高温容量維持率が向上することが分かる。以上のことから、コバルトの一部を異種元素で置換したコバルト酸リチウムにフッ素の含有量が0.001~5.0質量%となるようにフッ化リチウムあるいは塩化リチウムを添加して、(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上になるように焼成するのが好ましいということができる。さらに、フッ素含有量が0.01~0.3質量%となるようにフッ化リチウムを添加し、かつ(110)ベクトル方向の結晶子サイズが1000Å以上になるように焼成すると、平均放電電圧および高温サイクル容量維持率がより高くなり、さらに好ましいことが分かる。

【0070】さらに、ハロゲン種の相違を検討すると、コバルトの一部を異種元素のTiで置換されたコバルト酸リチウム(LiCo_{0.999}Ti_{0.001}O₂)でハロゲン

の含有量が等しい電池IとJの初期容量および高温容量維持率を比較すると、塩素を含有する電池Jの方がフッ素を含有する電池Iよりも若干低下するものの高い初期容量および高温容量維持率を維持していることが分かる。このことから、ハロゲン種によらず、コバルトの一部を異種元素で置換されたコバルト酸リチウム(LiCo_{0.999}Ti_{0.001}O₂)にハロゲンを含有させるのが好ましいということができ。なお、ハロゲンとしては、フッ素、塩素以外に臭素(Br)、ヨウ素(I)、アスタチン(At)などの他のハロゲンをを用いても同様な効果が得られる。

【0071】なお、マンガンの一部を異種元素のCrで置換したスピネル型マンガン酸リチウム(Li_{1.04}Mn_{1.86}Cr_{0.1}O₄)にフッ化リチウムを添加した比較例5の正極活物質を用いた電池Xと、フッ素を添加しない参考例2の正極活物質を用いた電池Zとを比較すると、共に300サイクル後の容量維持率50%で高温サイクル特性が向上していないことが分かる。したがって、スピネル型マンガン酸リチウムとコバルト酸リチウムとでは効果が異なり、スピネル型マンガン酸リチウムにフッ素を含有させても容量維持率を向上させることはできないということができる。

【0072】上述したように、本発明においては、合成条件を最適化して、(110)方向の結晶子サイズが1000Åの六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物の合成時にハロゲン化合物が添加されているので、高温サイクル特性、容量劣化が少ない非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0073】なお、上述した実施の形態においては、六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物のコバルトの一部を置換する異種元素としてチタン(Ti)を用いる例について説明したが、六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物のコバルトの一部を置換する異種元素としては、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)から選択して用いるようにしてもよい。

【0074】また、上述した実施の形態においては、リチウム化合物からなる第1成分と、コバルトの一部を異種金属のTiで置換されたコバルト複合酸化物からなる第2成分と、ハロゲン化合物からなる第3成分とを混合した3成分混合物を焼成してコバルトの一部が異種元素で置換された六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物を製造する例について説明したが、コバルトの一部を異種元素で置換した六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物を製造するに際して、リチウム化合物からなる第1成分と、コバルト酸化物等のコバルト化合物からなる第2成分と、V, Cr, Fe, Mn, Ni, Al, Tiから選択される少なくとも一種の元素を含有する酸化物等の化合物からなる第3成分と、ハロゲン化合物からなる第4成分とを混合した4成分混合物を焼成して、コバルトの

一部が異種元素で置換された六方晶系のリチウム含有コバルト酸化物を製造するようにしても同様である。

【0075】また、負極活物質としては、天然黒鉛以外に、リチウムイオンを吸蔵・脱離し得るカーボン系材料、例えば、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼成体等を用いてもよいし、金属リチウム、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 Nb_2O_3 等の電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物を用いてもよい。

【0076】さらに、混合溶媒としては、上述したエチレンカーボネート（EC）にジエチルカーボネート（DEC）を混合したもの以外に、水素イオンを供給する能力のない非プロトン性溶媒を使用し、例えば、プロピレ

ンカーボネート（PC）、ビニレンカーボネート（VC）、ブチレンカーボネート（BC）等の有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（EMC）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、エトキシメトキシエタン（EME）などの低沸点溶媒との混合溶媒を用いてもよい。また、これらの溶媒に溶解される溶質としては、 LiPF_6 以外に、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3$ 等を用いてもよい。また、ポリマー電解質、ポリマーに非水電解質を含浸させたようなゲル状電解質、固体電解質などの電解質も本発明の趣旨を変更しない範囲において使用できる。

10

フロントページの続き

(72) 発明者 高橋 昌利
大阪府守口市京阪本通 2丁目 5番 5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA06 AB05 AC06 AD06 AE05
AE06
5H029 AJ04 AJ05 AK03 AK04 AK11
AL01 AL04 AL11 AM03 AM04
AM05 AM07 AM16 CJ02 CJ08
DJ07 DJ08 DJ17 EJ01 EJ04
EJ12 HJ02 HJ05 HJ13
5H050 AA07 AA09 BA17 CA07 CA08
CA10 CB02 CB08 CB09 CB12
EA09 EA24 GA02 GA10 HA02
HA05 HA13